

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/021500 A1(51) 国際特許分類: H01M 10/40, 2/16,
C07C 217/08, 311/48, C07D 233/56内 Chiba (JP). 佐藤 貴哉 (SATO,Takaya) [JP/JP]; 〒
267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目 2番 3号
日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010629

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA,Takashi); 〒 104-0061 東
京都 中央区 銀座二丁目 16番 12号 銀座大塚ビル
2階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年8月22日 (22.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

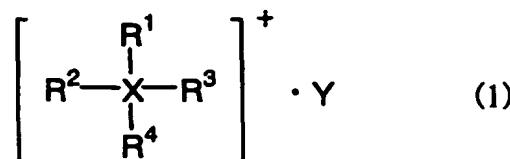
(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-248004 2002年8月28日 (28.08.2002) JP
特願2003-149584 2003年5月27日 (27.05.2003) JP(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日清紡
績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];
〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番
11号 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 国際調査報告書(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 圓尾 龍哉
(MARUO,Tatsuya) [JP/JP]; 〒 267-0056 千葉県 千
葉市緑区 大野台一丁目 2番 3号 日清紡績株式
会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 丸金 祥子
(MARUKANE,Syoko) [JP/JP]; 〒 267-0056 千葉県 千葉
市緑区 大野台一丁目 2番 3号 日清紡績株式会社 研
究開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA,Gen)
[JP/JP]; 〒 267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一
丁目 2番 3号 日清紡績株式会社 研究開発センター2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

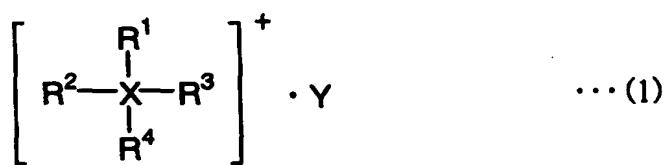
(54) 発明の名称: 非水電解質および非水電解質二次電池

ethyl and n is an integer of 1 to 4), provided that two of R¹, R², R³, and R⁴ in combination may form a ring and that at least one of R¹ to R⁴ is the alkoxyalkyl; X represents nitrogen or phosphorus; and Y represents a monovalent anion.(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte which comprises an ionic liquid represented by the following general formula (1) and having a melting point of 50°C or lower, a compound which is reductively decomposed at a nobler potential than the ionic liquid, and a lithium salt. (1) In the formula, R¹ to R⁴ are the same or different and each represents C₁₋₅ alkyl or alkoxyalkyl represented by R'-O-(CH₂)_n- (wherein R' represents methyl or



(57) 要約:

下記一般式 (1) で示され、融点が 50 ℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなる非水電解質。



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数 1～5 のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、n は 1～4 の整数である。) を示し、これら R¹、R²、R³ および R⁴ のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。〕

明細書

非水電解質および非水電解質二次電池

技術分野

5 本発明は、非水電解質およびこの非水電解質を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

10 イオン性化合物は、通常、プラスに帶電したカチオンとマイナスに帶電したアニオンとが、静電気的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

15 このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温溶融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

20 上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、イオン性液体は、一般的に吸湿性が高く、空气中での取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

25 このような状況下、1992年にWillesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダソリウムテトラフルオロボレートは、空气中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダソリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

この報告以来、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特開平11-260400号公報では、常温溶融塩（イオン性液体）とカーボネート化合物からなる非水電解質を用いた非水電解質二次電池が報告されている。

5 しかしながら、この公報で用いられている常温溶融塩は、主としてイミダゾリウムイオン系のものであり、比較的凝固点が高いことから、電池の低温特性という点において、未だ不充分である。

また、カーボネートを加えて常温溶融塩の還元分解を抑える工夫はなされているものの、塩自体の電位窓がそれほど広くないため、電池の充放電時に塩が還元分解を受け易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

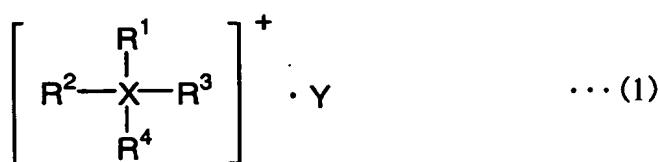
10 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体を含み、低温特性および安定性に優れた二次電池を与える非水電解質、およびこの非水電解質を備えた非水電解質二次電池を提供することを15 目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低融点を有し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池の充放電時に還元分解を受けにくく、非水電解質として優れていることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

25 1. 下記一般式（1）で示され、融点が50℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなることを特徴とする非水電解質、



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ~ 4 の整数である。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。〕

2. 前記化合物が、作用極を炭素質材料または金属リチウムとしたときに、前記イオン性液体より貴な電位で還元分解されることを特徴とする 1 の非水電解質、

3. 前記化合物の含有量が、0.1 ~ 60 重量%であることを特徴とする 1 または 2 の非水電解質、

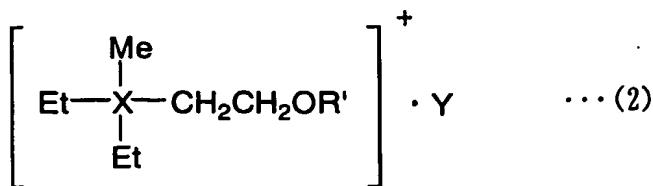
4. 前記化合物の含有量が、0.1 ~ 30 重量%であることを特徴とする 3 の非水電解質、

5. 前記化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 4 項のいずれか 1 の非水電解質。

6. 前記イオン性液体の融点が、25℃以下であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれかの非水電解質、

7. 前記 X が窒素原子、 R' がメチル基、 n が 2 であることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、

8. 前記イオン性液体が、下記一般式 (2) で示されることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

5 9. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～8のいずれかの非水電解質、

10 10. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする1～9のいずれかの非水電解質、

15 11. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～10のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池、

12. 前記セパレータが、厚み20～50μm、空孔率25～85%の多孔性フィルムまたは多孔性シートであることを特徴とする11の非水電解質二次電池、

20 13. 前記多孔性フィルムまたは多孔性シートが、セルロースを主成分として含むことを特徴とする12の非水電解質二次電池を提供する。

本発明によれば、低融点を有するとともに広い電位窓を有するイオン性液体と、これよりも貴な電位で還元分解される化合物とを非水電解質に含んでいるから、この非水電解質を二次電池の電解質として用いることで、低温特性、安定性およびサイクル維持率に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、合成例1～3で得られた化合物の電位窓データを示すグラフである。

5 第2図は、実施例1および比較例1の評価電池の1サイクル目の充電曲線を示すグラフである。

第3図は、実施例9の非水電解質二次電池の1サイクル目の放電曲線を示すグラフである。

第4図は、実施例1～3の非水電解質二次電池の初期充放電曲線を示すグラフである。

10 第5図は、実施例1～3の非水電解質二次電池の負荷特性試験時の放電曲線を示すグラフである。

第6図は、実施例1～3の非水電解質二次電池の100サイクル目までの容量維持率を示すグラフである。

15 第7図は、実施例1～3の非水電解質二次電池の温度試験時の放電曲線を示すグラフである。

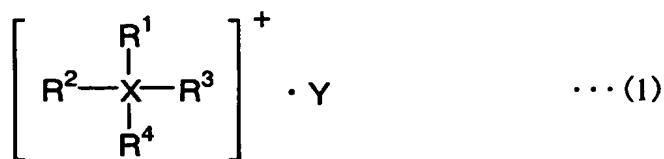
第8図は、実施例1～9の非水電解質二次電池の負荷特性試験時の放電曲線を示すグラフである。である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明について更に詳しく説明する。

[非水電解質]

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下のものである。



25 [式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数で

ある。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 R^1 ～ R^4 の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。】

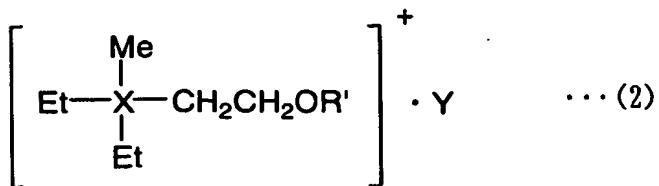
5 ここで、炭素数 1～5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、 R^1 ～ R^4 の少なくとも 1 つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成してもよい。

10 また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 n は 1～4 の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、1～2 が好ましく、特に、 $n = 2$ が好ましい。

15 また、 R^1 ～ R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成している化合物としては、X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する 4 級アンモニウム塩、一方、X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスфин(ホスホリナン)環等を有する 4 級ホスホニウム塩等が挙げられる。

20 特に、置換基として、上記 R' がメチル基であり、 n が 2 のメトキシエチル基を少なくとも 1 つ有する 4 級アンモニウム塩が好適である。

25 また、置換基として、メチル基、2 つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(2) で示される 4 級塩も好適に用いることができる。

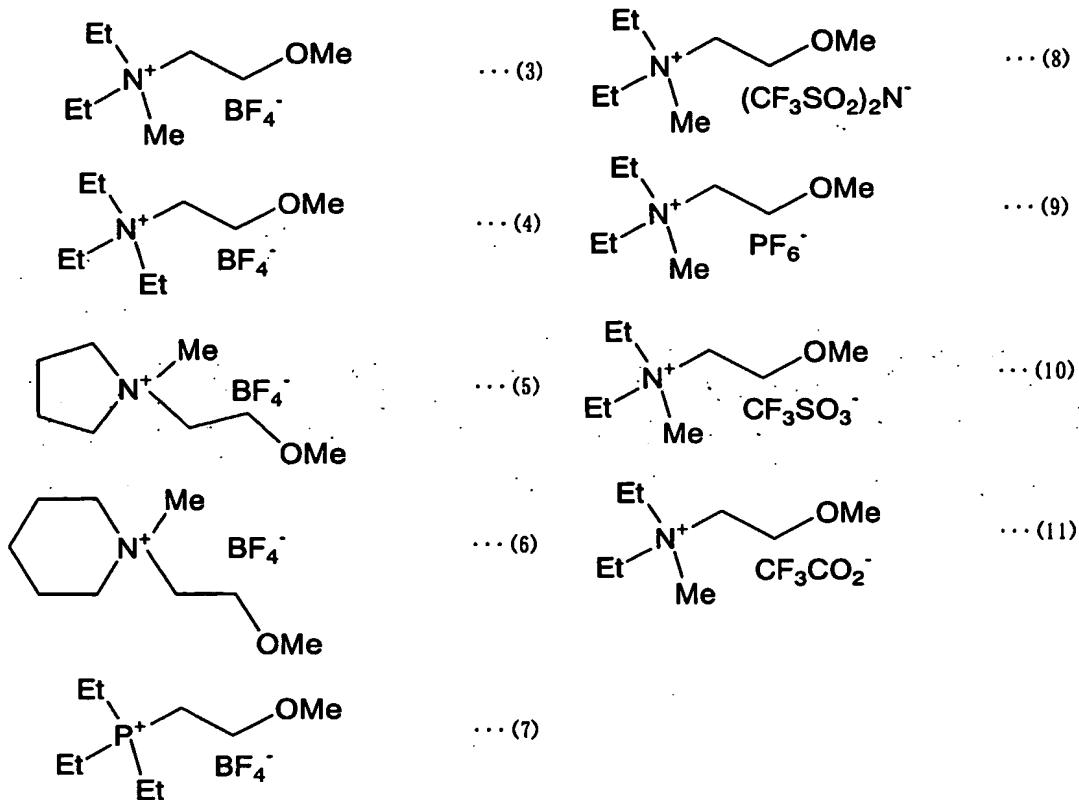


〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中の解離度、安定性等を考慮すると、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- を用いることが好ましい。

これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、 PF_6^- よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、 BF_4^- を用いることが好ましい。

本発明において、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物(3)～(11)が挙げられる(式中、Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。



上記 4 級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3 級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで 4 級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた 4 級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4 級アンモニウム塩を得ることができる。

具体例として、4 級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4 級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4 級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4 級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化

銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、
5 必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

なお、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよ
10 い。

上記イオン性液体の融点は、50℃以下であり、好ましくは25℃以下、特に好ましくは15℃以下である。ここで、融点が50℃を超えると、低温下において電解質中でイオン性液体が析出し、イオン電導率が低下する可能性が高くなる。上記イオン性液体の融点は低いほど好ましく、その下限値は特に限定されない。
15

なお、本発明のイオン性液体は、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して低い融点を有しているから、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池の電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池を得ることができる。

20 また、上記イオン性液体は、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して、その含有する水分率を低減させる、または低く抑えることが可能であるので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池の電解質に用いることで、より高い充放電性能を有し、かつ繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい二次電池を得ることができる。
25

さらに、上記イオン性液体は、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して、広い電位窓を有しているから、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいという利点を有する。このイオン性液体に、後に詳述するイオン性液体よりも貴な電位で還元分解さ

れる化合物を添加して電解質を調製することで、イオン性液体の充放電に伴う還元分解をより効果的に抑制することができ、その結果、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい、安定性の高い二次電池を得ることができる。

5 本発明に係る非水電解質は、上述したイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなるものである。

ここで、イオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物は、二次電池の活物質上、特に負極活物質上で、充放電に伴う電気化学反応 10 により、SEI (Solid Electrolyte Interphase) と呼ばれる被膜を形成するものであり、この際にイオン性液体よりも貴な電位で還元分解されるという特性を有する化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、環状もしくは鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エーテル、リ 15 ネン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物またはこれらの混合物等を用いることができる。

また、上記還元分解される電位の測定方法としては、例えば、サイクリックボルタンメトリー測定装置を用い、作用極、対極として白金電極、参照極に銀／塩化銀電極を使用する系、作用極として炭素質材料または金属リチウム、対極として白金電極、参照極に銀／塩化銀電極を使用する系でサイクリックボルタンメトリー測定を行う方法、定電流定電圧電源を使用し、作用極として炭素質材料電極、対極に金属リチウム電極、必要に応じて金属リチウム電極等の参照極を使用する系で、充放電試験を行うことによって測定する方法を用いることができる。 25

特に、イオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物の還元電位を測定するときには、実際の非水電解質二次電池の系、すなわち、リチウムイオン二次電池やリチウム二次電池に近い系である、作用極として炭素質材料電極または金属リチウム電極を、対極として白金電

5 極を、参照極に銀／塩化銀電極を使用する系でのサイクリックボルタ
ンメトリー測定や、作用極として炭素質材料電極を、対極として金属
リチウム電極を、必要に応じて金属リチウム電極等の参照極を使用す
る系での充放電試験を行うことにより、還元電位を測定することが好
ましい。

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート、エ
チレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネ
ートまたはビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステ
ルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネ
ート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられ
る。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピ
オン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、
例えば、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメ
トキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、
15 リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン
酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸
トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン
酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエ
チル）、2-エトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、
20 2-トリフルオロエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、
2-メトキシエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙
げられる。ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブ
チロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、
アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、
25 ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

これらの各種化合物の中でも、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステ
ル、リン酸エステル、またはこれらの混合物は、高い充放電特性およ
び高出力特性等の優れた電池性能を示すことから好適に用いられ、特
に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカー

ボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上が好適に用いられる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルは、引火点および発火点が高く、さらに蒸気圧も低いため安全性という観点より好適に用いられる。
5

特に、上記ビニレンカーボネートは、その他のカーボネート化合物と比較してより貴な電位で還元分解され、均一で薄いSEIを形成することから、より好適に用いることができる。すなわち、ビニレンカーボネートを用いることで、電位窓が比較的狭いイオン性液体を電解質として使用することが可能になるとともに、このようなイオン性液体を用いた場合でも、ビニレンカーボネートが還元分解されて均一で薄いSEIを形成することで、非水電解質二次電池のSEIによるインピーダンスの上昇を抑制することができるものである。
10

15 上記非水電解質において、イオン性液体よりも貴な電位で還元分解される化合物の含有量は、非水電解質全体に対して、0.1～60重量%であることが好ましく、特に、0.1～30重量%、より好ましくは0.2～20重量%、より一層好ましくは0.4～15重量%である。

20 ここで、上記化合物の含有量が、0.1重量%未満であると、上述した電位窓の広いイオン性液体を用いたとしても、このイオン性液体の充放電時の還元分解を効率的に抑制し難くなる虞が高まり、結果として二次電池のサイクル寿命および安定性の向上を達成できなくなる虞がある。一方、含有量が60重量%を超えると、不燃性であるイオン性液体の非水電解質中に占める割合が低くなるため、二次電池の安全性が低下する虞がある。
25

上記リチウム塩としては、非水電解質二次電池に用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、Li(CF₃SO₂)₂N、Li

(C₂F₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、Li(C₃F₇SO₂)₂N、Li(C₄F₉SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)N、Li(CF₃SO₂)(C₃F₇SO₂)N、Li(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N、Li(C₂F₅SO₂)(C₃F₇SO₂)₂N、
5 Li(C₂F₅SO₂)(C₄F₉SO₂)N、Li(CF₃OCC₂SO₂)₂N、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂等が使用できるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂を用いることが好ましい。

10 また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、0.05～3mol/L、好ましくは0.1～2mol/Lである。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池の製造が困難になる虞がある。
15

以上のような本発明の非水電解質によれば、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体よりも広い電位窓を有するイオン性液体を用いるとともに、これよりも貴な電位で還元分解される化合物を含有しているから、イオン性液体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。
20

また、上記イオン性液体が、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体よりも低融点を有しているから、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

25 上述した本発明の非水電解質は、高分子化合物と混合し、高分子電解質として使用することも可能である。

ここで、高分子化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、(a)ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b)オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c)ポリグリシドール誘

導体、(d)シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e)熱可塑性ポリウレタン等を好適に用いることができる。

上記(a)ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、フルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、リチウム塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

上記(b)オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(12)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くのリチウム塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、

正負極を強固に接着する機能を充分に発揮できる。

上記式（12）で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物（ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等）、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有

基（なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい）で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

5 上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(13)で示される単位（以下、A単位という）と、下記式(14)で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



10 ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

15 上記ポリグリシドールは、分子中にA、B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10,000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA:B=1/9~9/1、好ましくは3/7~7/3である。なお、A、B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(M_w)が好ましくは200~730,000、より好ましくは20

0～100,000、さらに好ましくは600～20,000のものである。また、平均分子量比(M_w/M_n)が1.1～2.0、より好ましくは1.1～1.0である。

これら上記高分子化合物(a)～(c)は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基(R^5 は炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基)、 R^5_3Si- 基(R^5 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基から選ばれる1種または2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができます。

ここで、炭素数1～10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

この場合、上記高分子化合物(a)～(c)の水酸基を極性の高い置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる(誘電率が高まる)ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

上記高分子化合物(a)～(c)の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物(a)～(c)と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではない

が、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、R⁵CO—基（R⁵は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

5 一方、高分子化合物（a）～（c）に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、R⁵₃Si—基（R⁵は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

10 R⁵₃Si—基としては、R⁵が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくはR⁵はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

20 上記（d）シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式（12）で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

25 この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

上記 (e) 熱可塑性ポリウレタンとしては、(A) ポリオール化合物と、(B) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(C) 鎮伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙

げられる。

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に 2 個有し、かつ分子量が 300 以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

5 このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

なお、上記熱可塑性ポリウレタンにおいては、(A) 成分のポリオール化合物 100 重量部に対して (B) 成分のポリイソシアネート化合物を 5 ~ 200 重量部、好ましくは 20 ~ 100 重量部添加し、

15 (C) 成分の鎖伸長剤を 1 ~ 200 重量部、好ましくは 5 ~ 100 重量部添加する。

20 以上説明したように本発明の非水電解質と、高分子化合物とを混合することにより得られる高分子電解質によれば、上述したイオン性液体とこれよりも貴な電位で還元分解される化合物を含んでいるため、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した高分子化合物を含んでいるから、25 高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に発揮することができる。

さらに、上述した本発明の非水電解質には、分子内に反応性二重結合を有する化合物を添加し、これを反応、固化させて高分子電解質として使用することも可能である。なお、本発明における固化とは、ゲ

ル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物を添加し、この化合物の反応により高分子を形成させ、電解質の形状保持能力を高めるものである。
5

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中における反応性二重結合の数が2個以上であると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めること¹⁰ができる、好適である。

さらに、本発明の非水電解質に、上記反応性二重結合に加えて上述した高分子化合物を添加した場合には、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。
15

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。
20
25

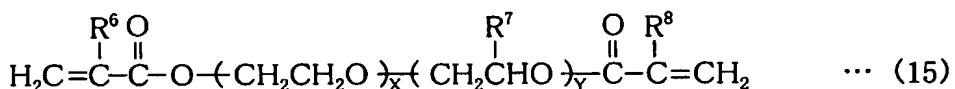
なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述した高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、後述

する分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添加する必要がある。

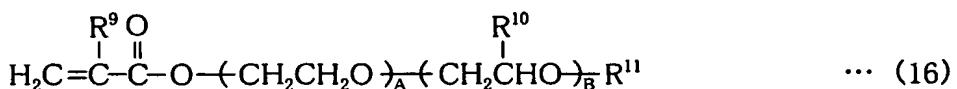
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等

の分子中に反応性二重結合を 2 個以上有する化合物が好適に用いられる。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式 (15) で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式 (16) で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物とを組み合わせて用いることが推奨される。



(但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、
 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - プチル基、 i - プチル基、 s -
 t - プチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、
 15 メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - プチル基、 i - プチル基、 s - プチル基、 t - プチル基である。)



(但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - プチル基、 i - プチル基、 s - プチル基、 t - プチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - プチル基、 i - プチル基、 s - プチル基、 t - プチル基である。)

25 上記式 (15) において、例えば、 $X = 9$ 、 $Y = 0$ 、 $\text{R}^6 = \text{R}^8 =$

CH_3 が好ましく用いられる。一方。上記式(16)において、例えば $A = 2$ または 9 、 $B = 0$ 、 $R^9 = R^{11} = \text{CH}_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、 15 ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

$[\text{ジエステル化合物}/\text{モノエステル化合物}] = 0.1 \sim 2$ 、特に $0.3 \sim 1.5$ $[\text{ジエステル化合物}/\text{トリエステル化合物}] = 2 \sim 1.5$ 、特に $3 \sim 1.0$

20 の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化(ゲル化)させて得られる高分子電解質は、上述したイオン性液体と、これよりも貴な電位で還元分解される化合物とを含むので、低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を2個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、semi-IPN構造の三次

元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

[二次電池]

5 本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質または高分子電解質を用いたものである。

10 上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

15 なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

25 上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。



(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

次に、上記(I I)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P (V D F - C T F E)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物(リチウム含有複合酸化物)が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物(リチウム含有複合酸化物)としては、例えば、Li₂CO₃、Li₂MnO₂、Li₂Mn₂O₄、Li₂Mo₂O₄、Li₂V₃O₈、Li₂NiO₂、Li_xNi_yM_{1-y}O₂(但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、0.0

$5 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。

導電材としては、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

上記正極用バインダー組成物において、バインダー樹脂100重量部に対して正極活物質の添加量は1,000～5,000重量部、好ましくは1,200～3,500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。

ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素質材料を用いる。

この炭素質材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素質材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、

フラン樹脂等を適當な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素纖維、活性炭等の炭素質材料を使用することができる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダー組成物と同様のものが挙げられる。
5

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100 重量部に対して負極活物質の添加量は 500 ~ 1,700 重量部、好ましくは 700 ~ 1,300 重量部であり、導電材の添加量は 0 ~ 70 重量部、好ましくは 0 ~ 40 重量部である。

10 上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物 100 重量部に対して 30 ~ 300 重量部程度である。
15

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いることができ、これらの手法により、乾燥後における活物質層の厚さを 10 ~ 200 μm 、特に 15 ~ 100 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。
20

また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエチル不織布、PTFE 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン纖維・サイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維シート、セルロース系電解紙、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。
25

なお、セパレータの構造としては、特に限定されるものではなく、

単層構造のものでもよく、複数のフィルムまたはシートを積層した多層構造のものを用いててもよい。

セパレータの形態としては、厚み 20～50 μm、空孔率 25～85 % の多孔性フィルムまたは多孔性シートであることが好ましい。こ 5 こで、厚みが、20 μm 未満の場合、電池の内部短絡の発生率が高くなる虞があり、一方、50 μm を超えた場合、電池の放電負荷特性が悪化する虞がある。これらを考慮すると、セパレータの厚みは、25～40 μm、特に、25～35 μm であることが好ましい。

一方、空孔率が 25 % 未満の場合、電解質溶液の浸透性が悪くなる虞があるとともに、同体積あたりの電解質溶液の量が減少するのでイ 10 オンの伝導率が低下し、電池特性が悪くなる虞がある。一方、85 % を超えた場合、電池の大電流放電特性は向上するものの、物理的強度が低下するため、組立作業時の取り扱い性が悪くなる虞があるとともに、内部短絡の発生率が高まる虞がある。これらを考慮すると、セパ 15 レータの空孔率は、25～85 %、より好ましくは 50～80 %、特に、65～75 % であることが好適である。上記厚みおよび空孔率を満たすセパレータを用いることで、大電流放電特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

このような多孔性フィルムまたは多孔性シートの材質としては、特 20 に限定されるものではなく、上述した各種材質のセパレータを使用することができるが、中でも、セルロースを主成分とする多孔性フィルムまたは多孔性シートを用いることが好ましい。なお、「主成分」とは、セパレータ中にセルロースが、乾燥状態、すなわち、水分を除去した状態で、95 重量 % 以上程度含まれることを意味する。

25 このようなセルロースを主成分とする多孔性フィルムまたは多孔性シートを用いることで、非水電解質二次電池の充電特性、レート特性、安全性、電池生産性を向上させることができるとともに、過充電特性をも高めることができる。

ここで、セルロースを含む多孔性フィルムまたは多孔性シートとし

では、特に限定されるものではないが、製造コスト、電解質溶液に対する親液性、電池特性等を考慮すると、セルロース繊維を抄紙して得られる紙を用いることが好ましい。なお、セルロース繊維を叩解して得られる紙も使用することができる。

5 上記セルロースは、200℃以上の耐熱性を有しており、ポリオレフィン系樹脂よりも熱安定性に優れているため、電池の熱安定性を向上させることができ、結果として、セパレータの熱収縮による内部短絡等による異常過熱の危険性を回避することができる。

10 また、セルロースを主成分とするセパレータを用いた場合、セルロース分子中の水酸基と極性の高い電解質分子とが強く相互作用するため、ポリオレフィン系セパレータと比べ親液性が向上する。このため、電解質溶液の浸透速度が大きく、電池組み立て時の作業効率が向上するとともに、セパレータが電解質溶液に浸らない部分があることに起因する電池性能の劣化も生じない。

15 しかも、表面積の大きなセルロース繊維の表面が電解質溶液と相互作用するため、電解質の保持性も高くなることから、離液も生じにくくなり、結果として、電池の充放電特性、高温保持特性、安全性の向上を図ることもできる。

20 本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折疊、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解液を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

25 このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効

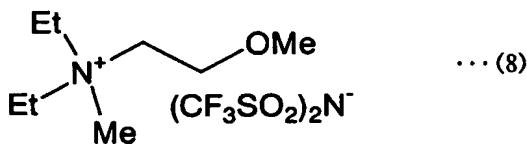
率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS（登録商標）等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、実施例1～8および比較例1、2までは、本発明の電解質溶液の負極側での性能をみる目的で、対極にリチウム金属を用いた。この場合、慣用的には炭素質負極は正極となるが、放電時にリチウムイオンを受け取って還元されるため、ここでは負極と呼び、還元方向を充電と呼ぶことにした。

[合成例1] 化合物(8)の合成



ジエチルアミン（関東化学（株）製）100mlと2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127MPa (1.3kgf/cm²) であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56gを溶解した水溶液200mlを加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム

ム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点 135°C 付近の留分を 18.9 g 得た。この化合物が 2-メトキシエチルジエチルアミンであることを ¹H-5 核磁気共鳴スペクトル（以下、NMR という）により確認した。

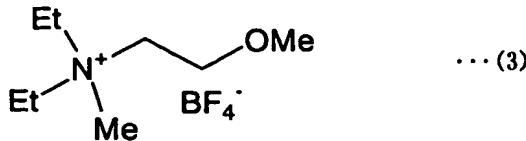
得られた 2-メトキシエチルジエチルアミン 8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 mL に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 mL を加えた。30 分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固体をエタノール（和光純薬工業（株）製）-10 テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を 1.6 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 10.0 g をアセトニトリル（関東化学（株）製）50 mL に溶解した。これにトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）製）9.5 g を加え、これが完全に溶解した後、さらに 15 分間攪拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2 層に分離した有機層を分液し、水で 5 回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

20 洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物（8）を 6.8 g 得た。

[合成例 2] 化合物（3）の合成



合成例 1 と同様にして得られた 2-メトキシエチルジエチルアミン 8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 mL に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 mL を加えた。30 分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。

この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）一テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を1.6 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 5 1.5.0 g を蒸留水 100 ml に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 g を加え、3 時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、4.2% テトラフルオロホウ酸（関東化学（株）製）を反応液が pH 5～6 付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留 10 去し、室温（25℃）で液体状の化合物（3）を 12.39 g 得た。

[合成例 3]

トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）製）5.74 g を、クロロホルムとアセトニトリルとの 1：1（体積比）混合溶媒 30 ml に添加して攪拌し、懸濁液を調製した後、この懸濁液に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（東京化成工業（株）製）2.92 g をクロロホルムとアセトニトリルとの 1：1（体積比）混合溶媒 30 ml に溶解させた溶液を添加し、80 分間攪拌した。生成した結晶を減圧濾過で除去し、濾液中の溶媒をエバポレータおよび真空ポンプで留去した。

20 得られた残留分 4.85 g をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーベル C-200、和光純薬工業（株）製、溶出液：クロロホルムとメタノールとの 1：1（体積比）混合溶媒）にて精製し、室温で液状のイミダゾリウム系イオン性液体 3.06 g を得た。

[合成例 4]

25 攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール 4000（PEG 4000-S、三洋化成工業（株）製）60.20 重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 7.84 重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で 2 時間攪拌、混合した後、1,4-ブタンジオール 1.86 重量部を加

えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w) は 1.05×10^5 であった。このポリウレタン樹脂 8 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 2 重量部に溶解することによって、ポリウレタン樹脂溶液を得た。

10 [参考例 1] 電位窓測定

上記合成例 1、合成例 2、合成例 3 で得られたそれぞれの化合物および 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（関東化学（株）製）について、サイクリックボルタノメトリー装置を使用し、作用極として白金電極（電極面積 1.76 mm^2 ）、対極として白金電極（電極面積 400 mm^2 ）、参照極に銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度 1 mV/s の条件でサイクリックボルタノメトリー測定を行った。測定の結果得られた電位窓のデータを図 1 に示す。

[実施例 1] 評価電池 1

〈炭素質負極の作製〉

20 炭素質負極活物質として M C M B (M C M B 6-28、大阪ガスケミカル（株）製) 9 2 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 1 0 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 重量部に溶解した溶液 8 0 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 4 0 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の炭素質負極用組成物を得た。この炭素質負極用組成物を、25 銅箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で 2 時間乾燥し、電極の厚みが $30 \mu\text{m}$ となるようにロールプレスして炭素質負極を作製した。

〈電解液の調製〉

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフ

ルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、これに
対してビニレンカーボネート 10 重量部を添加した溶液を調製した。

〈評価電池の作製〉

上記で作製した炭素質負極を 12 mm φ に、セパレータ（ポリオレ
5 フィン多孔膜 E 25 MMS、東燃タビルス（株）製）を 13 mm φ に
それぞれ切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30 分間減圧する
ことにより液を含浸させた。電解液を含浸させた炭素質負極と 12 m
m φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたセパ
レータを介して積層し、外装ケースで密閉することにより評価電池を
10 作製した。なお、本実施例で使用したポリオレフィン多孔膜の厚みお
よび空孔率を測定したところ、厚みが 25 μm、空孔率が 26.6 %
であった。

ここで、セパレータの厚みは、1/1000 シックネスゲージを
用いて測定した。空孔率は、セパレータを直径 3 cm の円状に切り抜
15 き、空气中における体積と重量とをそれぞれ求め、次式を用いて算出
した値である（以下の各実施例におけるセパレータの厚み、空孔率も
同様の方法により求めた値である）。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 \times \{ (\text{体積} - \text{重量}) / (\text{セパレータの樹脂成分} \\ \text{の比重}) \} / \text{体積}$$

20 なお、上記セパレータ樹脂成分の比重は、JIS K 7112 記
載の水中置換法により、セパレータの空气中での重量とセパレータを
水中に浸漬した時の重量より、以下の式により算出した値である。
セパレータの樹脂成分の比重 = (セパレータの空气中での重量) /
25 { (セパレータの空气中での重量) - (セパレータを水中に浸漬した
ときの重量) }

〈充放電試験〉

製作した評価電池について、充電電圧を 10 mV、放電電圧を 1.
5 V に設定し、電流密度 0.03 mA/cm² の定電流で充放電試験を行った結果、炭素質負極の充電容量 297 mA h/g、1 サイクル目

の充放電効率 83.3% となつた。

〔比較例 1〕 評価電池 2

電解液を合成例 1 で得られたイオン性液体 96 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させた溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行つた結果、炭素質負極の容量 151 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 45.7% となつた。

実施例 1 と比較例 1 の 1 サイクル目の充電曲線を図 2 に示す。

〔比較例 2〕 評価電池 3

電解液として合成例 3 で得られたイオン性液体 96 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに對してビニレンカーボネート 10 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について、実施例 1 と同様の充放電試験を行つた結果、炭素質負極の容量 243 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 68.2% となつた。

〔実施例 2〕 評価電池 4

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 96 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに對してビニレンカーボネート 5 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行つた結果、炭素質負極の容量 285 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 82.7% となつた。

[実施例 3] 評価電池 5

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに對してビニレンカーボネート 1 重量部を添加した溶液を用いた以外は、
5 実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2 7 9 mA h / g、1 サイクル目の充放電効率 8 1. 5 % となった。

10 [実施例 4] 評価電池 6

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに對してエチレンカーボネート 1 0 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

15 〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2 7 3 mA h / g、1 サイクル目の充放電効率 7 9. 3 % となった。

[実施例 5] 評価電池 7

20 電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに對してビニレンカーボネート : ジエチルカーボネート = 1 : 1 (体積比) で混合した溶液 1 0 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

25 〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2 7 7 mA h / g、1 サイクル目の充放電効率 8 0. 8 % となった。

[実施例 6] 評価電池 8

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 8 3 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 1 7 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部添加した溶液を用いた以外 5 は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 270 mA h/g 、1 サイクル目の充放電効率 78.2% となつた。

[実施例 7] 評価電池 9

電解液として合成例 2 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 282 mA h/g 、1 サイクル目の充放電効率 81.9% となつた。

[実施例 8] 評価電池 10

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 288 mA h/g 、1 サイクル目の充放電効率 82.6% となつた。

上記各実施例、比較例における炭素質負極の容量および 1 サイクル目の充放電効率を下記表 1 にまとめて示す。

[表 1]

	炭素質負極 容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
実施例1	297	83.3
実施例2	285	82.7
実施例3	279	81.5
実施例4	273	79.3
実施例5	277	80.8
実施例6	270	78.2
実施例7	282	81.9
実施例8	288	82.6
比較例1	151	45.7
比較例2	243	68.2

表 1 に示されるように、上記実施例 1 ~ 8 で得られた評価電池は、
本発明のイオン性液体およびこのイオン性液体よりも貴な電位で還元
5 分解される化合物を含む非水電解質を用いているから、該化合物を含
まない電解質を用いた比較例 1 の評価電池と比べ、炭素質負極容量お
よび充放電効率が著しく高いことがわかる。

また、イミダゾリウムイオンを含むイオン性液体と上記化合物とを
含む電解質を用いた比較例 2 の評価電池と比べても、負極容量および
10 充放電効率とも格段に向上していることがわかる。

[実施例 9] 二次電池 1

〈正極の作製〉

正極活物質として $LiCoO_2$ 9 2 重量部と、導電剤としてケッチ
エンブラック 3 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 1 0 重量部を N-メ
15 チル-2-ピロリドン 9 0 重量部に溶解した溶液 5 0 重量部と、N-メ
チル-2-ピロリドン 2 0 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の
正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードによ
り塗布した後、80℃で 2 時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となる

ようにロールプレスして正極を作製した。

〈炭素質負極の作製〉

炭素質負極活物質としてM C M B (M C M B 6 - 2 8、大阪ガスケミカル(株)製) 9 2 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 1 0 重量部をN-メチル-2-ピロリドン 9 0 重量部に溶解した溶液 8 0 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 4 0 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の炭素質負極用組成物を得た。この炭素質負極用組成物を銅箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、電極の厚みが30 μmとなるようにロールプレスして炭素質負極を作製した。

〈電解液の調製〉

電解液として合成例1で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部を添加した溶液を調製した。

15 〈二次電池の作製〉

上記で作製した正極と炭素質負極をそれぞれ11 mm φ、12 mm φに、セパレータ(ポリオレフィン多孔膜 E 2 5 M M S、東燃タピルス(株)製)を13 mm φに切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を4.2 V、放電電圧を2.7 Vに設定し、電流密度0.03 mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、電池容量0.723 mAh、1サイクル目の充放電効率76.5%となった。その後、同様の条件で20サイクルの充放電試験を行った結果、20サイクル目の放電容量維持率(1サイクル目の放電容量に対する20サイクル目の放電容量の割合)は、97.2%であった。1サイクル目の放電曲線を図3に示す。

[実施例 10] 二次電池 2

〈二次電池の作製〉

電解液として合成例 2 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 9 と同様にして二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 9 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.714 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.9 % となった。その後実施例 9 と同様にして 20 サイクルの充放電試験を行った結果、20 サイクル目の放電容量維持率は、96.8 % であった。

[実施例 11] 二次電池 3

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例 3 で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μ m となるようにドクターブレードにより塗布した後、120°C で 2 時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作成した。

〈電解液の調製〉

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9 6 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1 0 重量部を添加した溶液を調製した。

〈二次電池の作製〉

実施例 9 と同様に作製した正極と炭素質負極をそれぞれ 11 mm ϕ 、12 mm ϕ に切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、上記ポリウレタン樹脂膜を 13 mm ϕ に切り取り、上記で調製した電解液に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し、外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 9 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.708 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.5 % となった。その後実施例 9 と同様にして 20 サイクルの充放電試験を行った結果、20 サイクル目の放電容量維持率は、96.1 % であった。

[実施例 12] 二次電池 4

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数 = 9）100 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数 = 2）70.15 重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、実施例 11 で作製した電解質溶液を 85 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調製した。

〈二次電池の作製〉

実施例 9 と同様に作製した正極と炭素質負極をそれぞれ 11 mm φ、12 mm φ に切り取り、セパレータ（ポリオレフィン多孔膜 E 25 M M S、東燃タピルス（株）製）を 13 mm φ に切り取り、上記で調製した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し、外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱してゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 9 と同様に充放電試験を行った結果、電池容量 0.706 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.0 % となった。その後実施例 9 と同様に 20 サイクルの充放電試験を行った結果、20 サイクル目の放電容量維持率は、95.3 % であつ

た。

上記各実施例で得られた二次電池の放電容量、1サイクル目の充放電効率、および放電容量維持率について下記表2にまとめて示した。

[表2]

	放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	放電容量維持率 (%)
実施例9	0.723	76.5	97.2
実施例10	0.714	75.9	96.8
実施例11	0.708	75.5	96.1
実施例12	0.706	75.0	95.3

表2に示されるように、本発明のイオン性液体を含む電解質を含んで構成された実施例9～12の非水電解質二次電池は、放電容量、充放電効率、および放電容量維持率に優れていることがわかる。

[実施例13] 二次電池5

10 〈電解液の調製〉

電解液として合成例1で得られたイオン性液体71重量部に、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム29重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート10重量部を添加した溶液を調整した。

15 〈二次電池の作製〉

実施例9と同様に作製した正極と炭素質負極を電極の塗布部がそれぞれ38mm×38mm、40mm×40mmとなるように切り取り、セルロースセパレータ（TF40-30、ニッポン高度紙工業（株）製）を介して積層し、ポリプロピレン板で挟んで固定した。この積層体をラミネートでパックし、上記で調製した電解液を注液し、1時間減圧することにより電解液を含浸させた。最後に、ラミネートを真空状態で密閉してラミネート型非水電解質二次電池を作製した。なお、本実施例で使用したセルロースセパレータの厚みおよび空孔率を測定したところ、厚みが30μmで空孔率が73.1%であった。

〈充放電試験〉

初期性能試験

上記にて作製した二次電池について、充電電圧4.2V、放電電圧2.7Vに設定し、電流密度0.076mA/cm² (0.1C相当)の条件で充放電試験を行ったところ、放電容量11.2mA h (LiCoO₂当たりの容量132.6mA h/g) であり、リチウムイオン電池として良好に作動することを確認した。得られた充放電カーブを図4に示す。

負荷特性試験

上記にて作製した二次電池について、充電電圧4.2V、放電電圧2.7Vに設定し、充電時の電流密度0.076mA/cm² (0.1C相当)、放電時の電流密度0.152mA/cm² (0.2C相当)、0.228mA/cm² (0.3C相当)、0.380mA/cm² (0.5C相当)、0.760mA/cm² (1.0C相当)の条件で充放電試験を行った結果、放電容量および0.1C放電時に対する容量比 (各放電レートでの容量 / 0.1C放電時の容量 × 100 %) は、それぞれ 11.1mA h、99.3%、11.1mA h、99.1%、10.8mA h、96.3%、6.3mA h、56.4% であった。各電流密度における放電時の容量及び、0.1C放電時に対する容量比を表3に、得られた放電カーブを図5に示す。

[表3]

放電レート	LiCoO ₂ 当たりの放電容量 (mA h/g)	負荷特性 (v.s. 0.1C) (%)
0.1C	132.6	100
0.2C	131.7	99.3
0.3C	131.4	99.1
0.5C	127.7	96.3
1.0C	74.8	56.4

サイクル試験

上記にて作製した二次電池について、充電電圧4.2V、放電電圧2.7Vに設定し、電流密度0.076mA/cm² (0.1C相当)の定電流の条件でサイクル試験を行った結果、100サイクル目の放電容量維持率（各サイクルの放電容量／1サイクル目の放電容量×100%）は96.9%であった。また、同様に作製した二次電池で、放電の電流密度のみ0.380mA/cm² (0.5C相当)の定電流に条件を変更してサイクル試験を行ったところ、100サイクル目の放電容量維持率96.4%であった。放電の電流密度0.076mA/cm² (0.1C相当)で行った試験の各サイクルの放電容量維持率の結果を図6に示す。なお、この結果より、本発明の非水電解質を使用した非水電解質二次電池のサイクル特性は、放電電流への依存性が大きくないということがわかる。

温度特性試験

上記にて作製した二次電池について、充電を上限電圧4.2V、電流密度0.076mA/cm² (0.1C相当)、温度25℃条件で行い、放電を終止電圧2.7V、電流密度0.76mA/cm² (1.0C相当)、温度25℃、45℃、60℃条件でそれぞれ行った。結果は、25℃放電のとき放電容量7.57mA·h、45℃放電のとき8.28mA·h、60℃放電のとき8.61mAであった。なお、放電は、充電終了後恒温槽を各放電試験温度に設定し、恒温槽が設定温度に到達してから、6時間電池を放置した後に行った。試験の結果得られた放電カーブを図7に示す。

[実施例14] 二次電池6

電解液として合成例1で得られたイオン性液体83重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム17重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネット10重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例13と同様にして二次電池を作製した。

5 [実施例 15] 二次電池 7

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 6.5 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 3.5 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。

10 [実施例 16] 二次電池 8

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 6.1 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 3.9 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。

15 [実施例 17] 二次電池 9

セパレータとして、オレフィンセパレータ（ポリオレフィン多孔膜 E 25 MMS、東燃タピルス（株）製）を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。

20 [実施例 18] 二次電池 10

電解液としてビニレンカーボネート 1.0 重量部の代わりに、エチレンカーボネート 4.0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。

25 [実施例 19] 二次電池 11

電解液としてビニレンカーボネート 1.0 重量部の代わりに、ビニレンカーボネート 1.0 重量部とエチレンカーボネート 3.0 重量部とを添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。作製した二次電池の負荷特性試験の結果、得られた放電カーブを図 8 に示した。

30 [実施例 20] 二次電池 12

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 7.1 重量部にトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム 14.5 重量部、六フッ化リニ酸リチウム 14.5 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同

様にして二次電池を作製した。

[実施例 21] 二次電池 13

電解液としてビニレンカーボネート 10 重量部の代わりに、ビニレンカーボネート 10 重量部とエチレンカーボネート 15 重量部とを添加した溶液を用いた以外は、実施例 13 と同様にして二次電池を作製した。

上記実施例 14 ~ 21 で作製した電池について、初期性能試験、負荷特性試験、サイクル試験を実施例 13 と同様に行った。実施例 13 ~ 21 の初期性能試験、負荷特性試験、サイクル試験の結果を表 4 に示す。

[表 4]

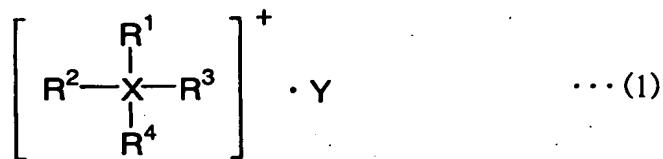
	化合物8/Li塩 (重量比)	リチウム塩	還元分解 される 化合物	還元分解 される 化合物の 含有率 (重量%)	セパレータ	初期放電 容量 (mAh)	LiCoO ₂ 当たりの 容量 (mAh/g)	負荷 特性 (1C v.s. 0.1C) (%)	100サイクル 目の 容量 維持率 (0.1C充 放電時) (%)
実施例13	71:29	LiTFSI	VC	10	セルロース	11.2	132.6	58.4	96.9
実施例14	83:17	LiTFSI	VC	10	セルロース	10.8	127.6	55.7	95.2
実施例15	65:35	LiTFSI	VC	10	セルロース	11.1	131.0	55.5	97.3
実施例16	61:39	LiTFSI	VC	10	セルロース	11.2	133.1	72.4	97.0
実施例17	71:29	LiTFSI	VC	10	ポリオレフィン 多孔膜	10.8	128.1	32.8	94.6
実施例18	71:29	LiTFSI	EC	40	セルロース	11.2	132.1	95.2	97.4
実施例19	71:29	LiTFSI	VC/EC =1/3 (重量比)	40	セルロース	11.2	132.3	96.7	97.7
実施例20	71:29	LiTFSI/LiPF ₆ =1/1 (重量比)	EC	40	セルロース	11.2	132.5	96.4	97.6
実施例21	71:29	LiTFSI	VC/EC =1/1.5 (重量比)	25	セルロース	11.2	132.0	88.5	97.2

VC:ビニレンカーボネート

EC:エチレンカーボネート

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなることを特徴とする非水電解質。



5.

〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

10

2. 前記化合物が、作用極を炭素質材料または金属リチウムとしたときに、前記イオン性液体より貴な電位で還元分解されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質。

15

3. 前記化合物の含有量が、0.1～60重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質。

4. 前記化合物の含有量が、0.1～30重量%であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の非水電解質。

20

5. 前記化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の非水電解質。

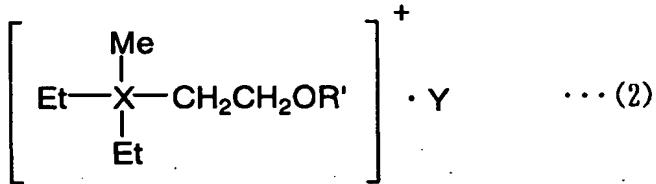
25

6. 前記イオン性液体の融点が、25℃以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の非水電解質。

7. 前記Xが窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴と

する請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。

8. 前記イオン性液体が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

9. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求の範囲1項から第8項のいずれか1項に記載の非水電解質。

10. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項のいずれか1項に記載の非水電解質。

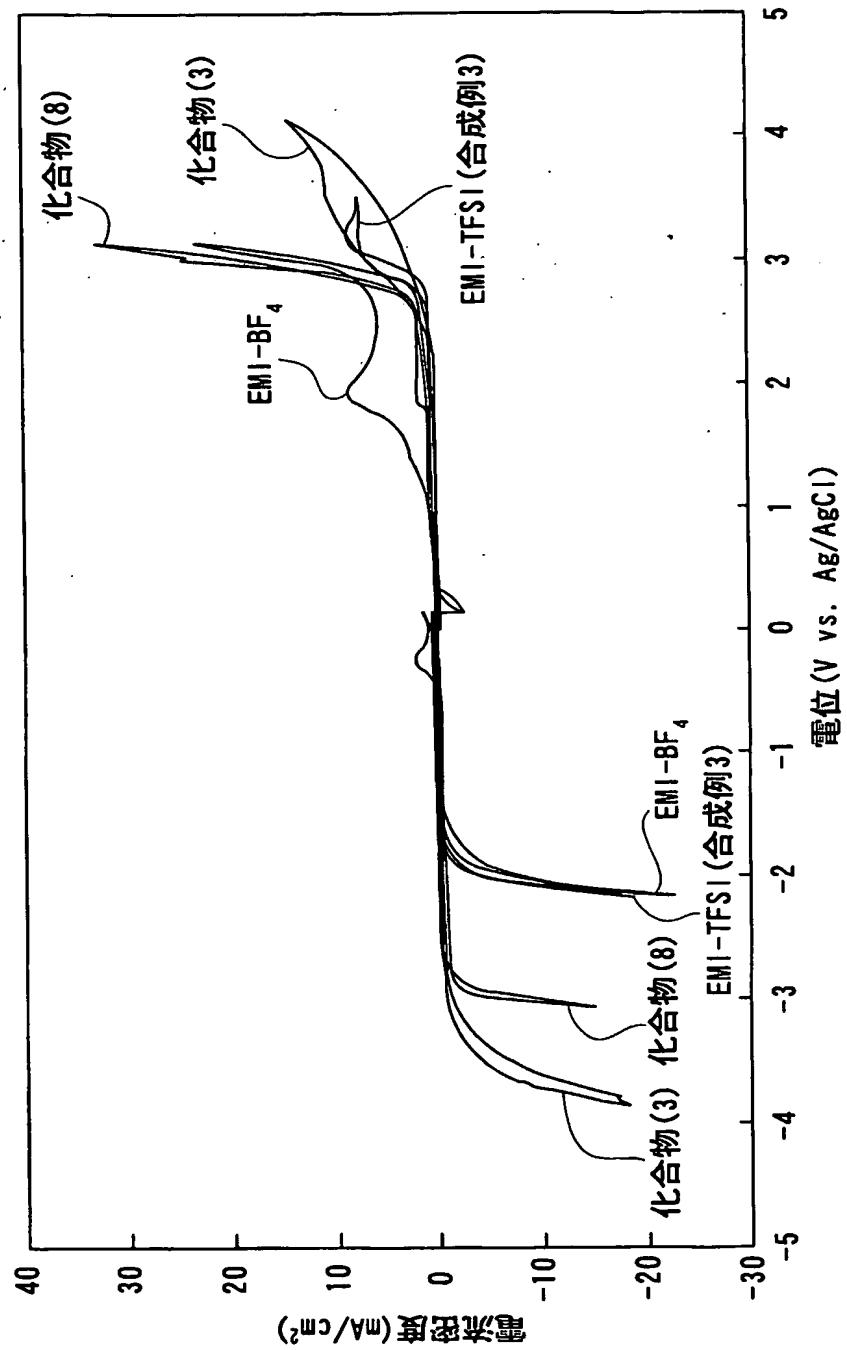
11. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第10項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

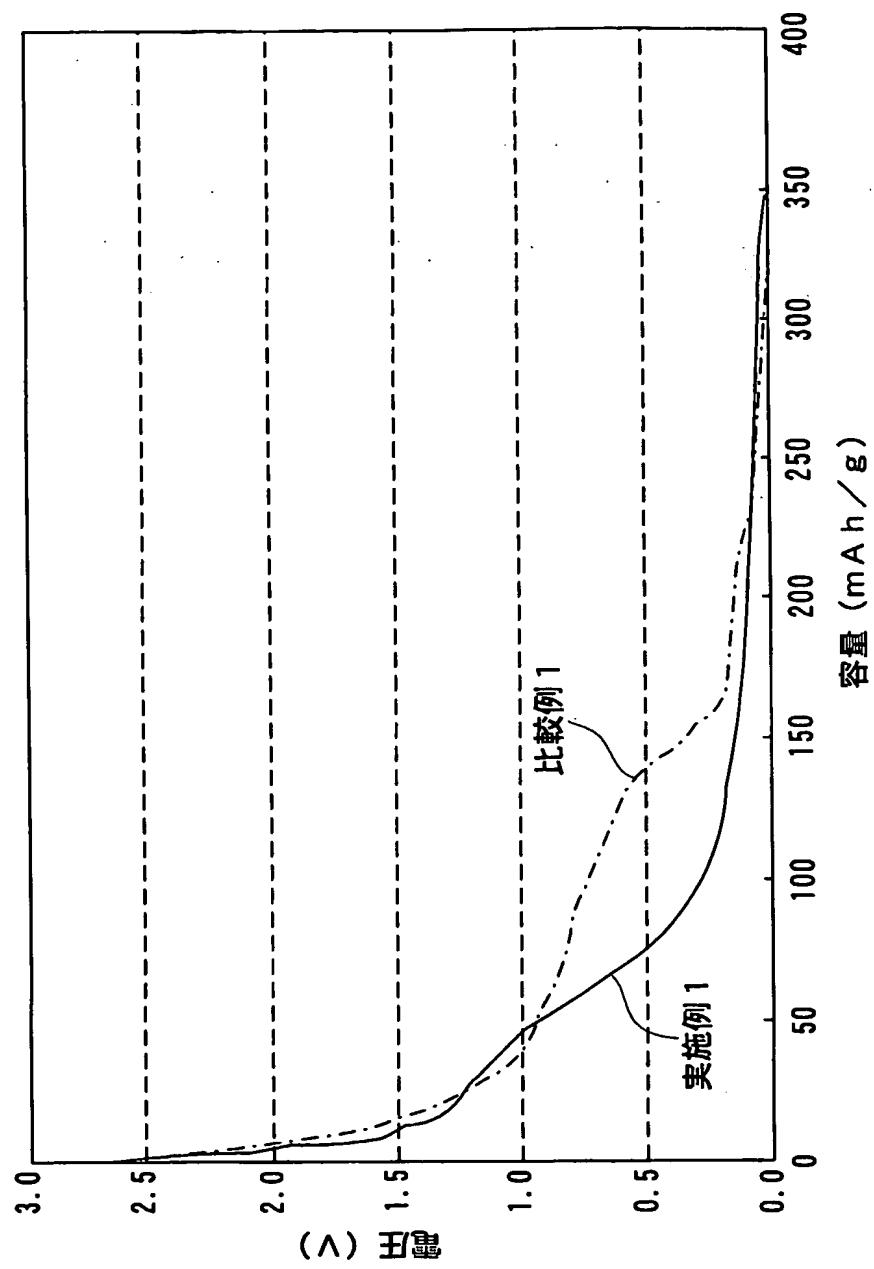
12. 前記セパレータが、厚み20～50μm、空孔率25～85%の多孔性フィルムまたは多孔性シートであることを特徴とする請求の範囲第11項記載の非水電解質二次電池。

13. 前記多孔性フィルムまたは多孔性シートが、セルロースを主成分として含むことを特徴とする請求の範囲第12項記載の非水電解質二次電池。

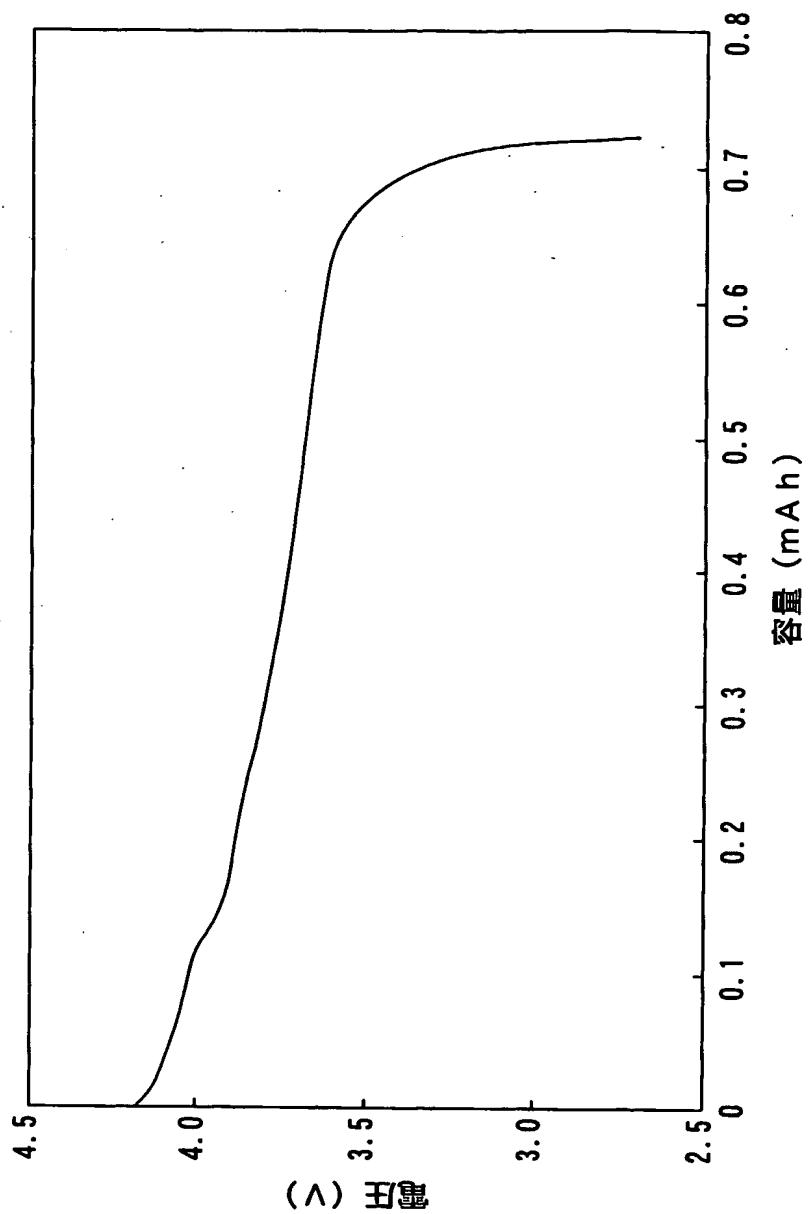
第1図



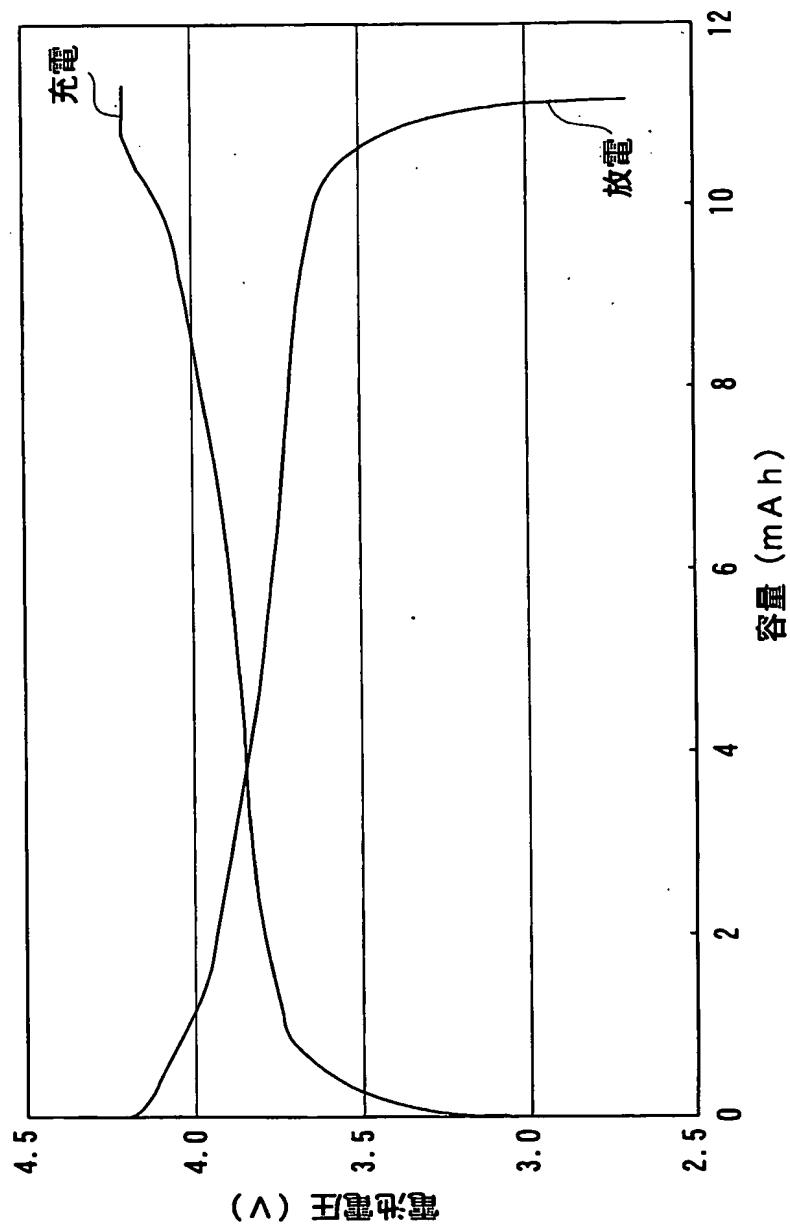
第2図



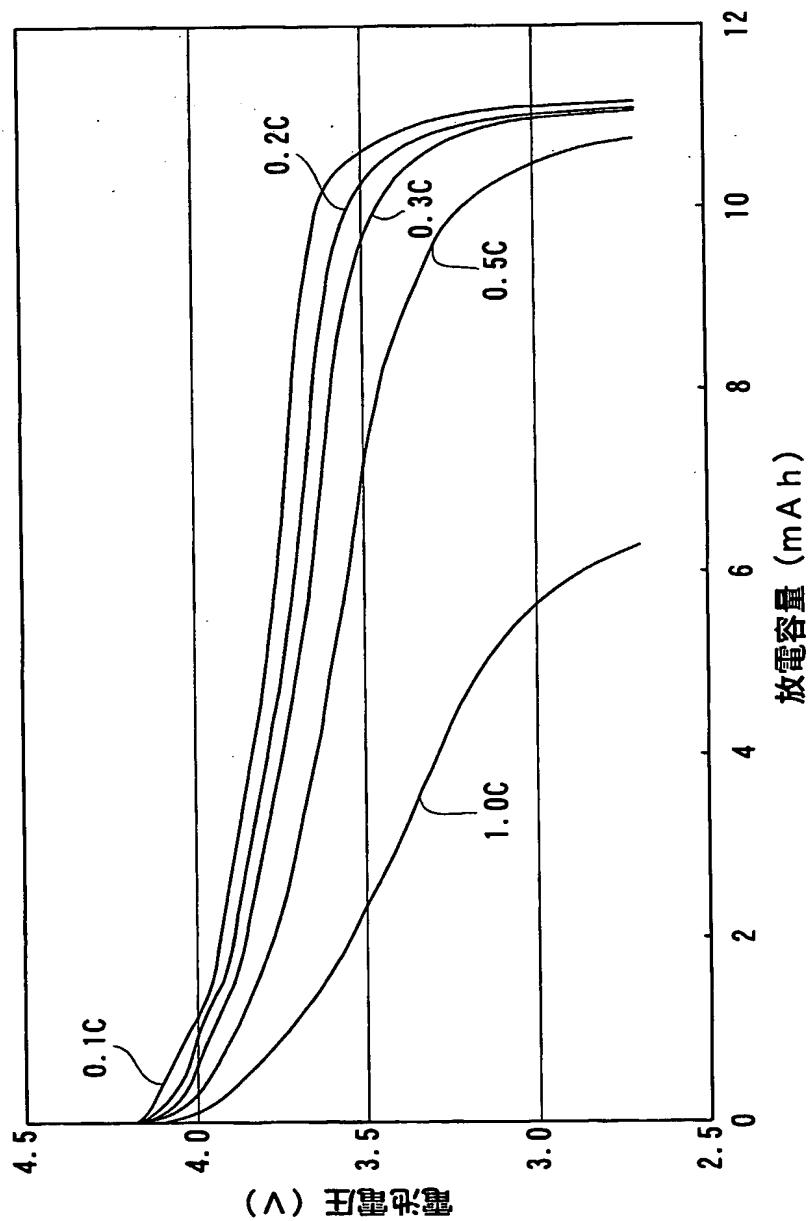
第3図



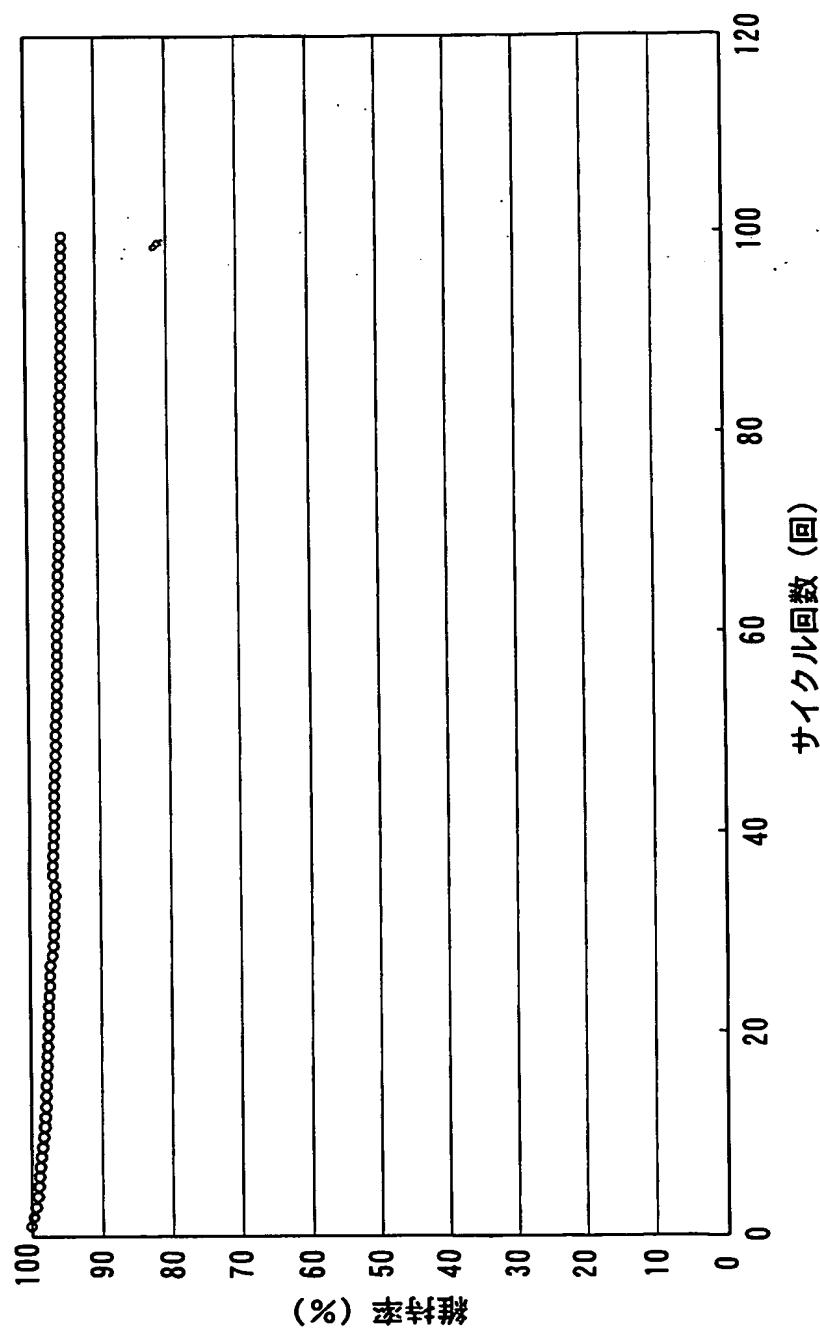
第4図



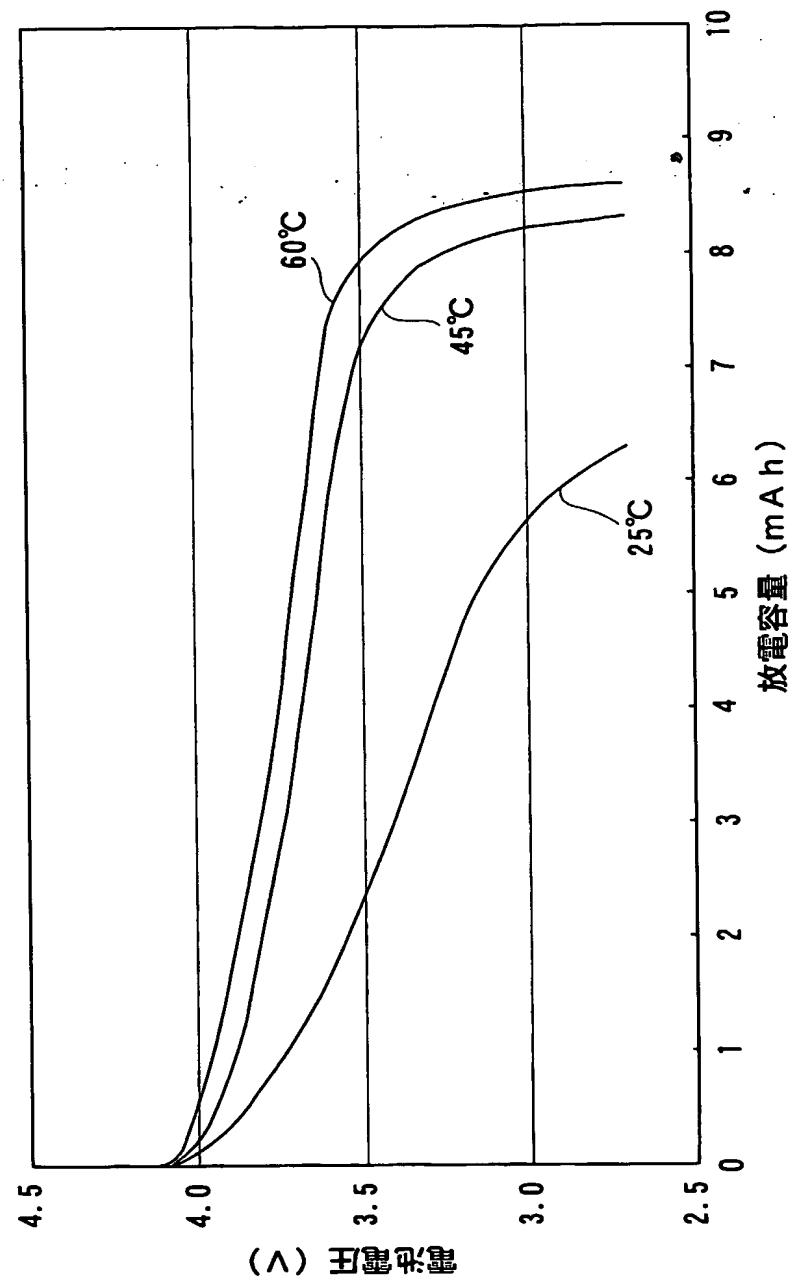
第5図



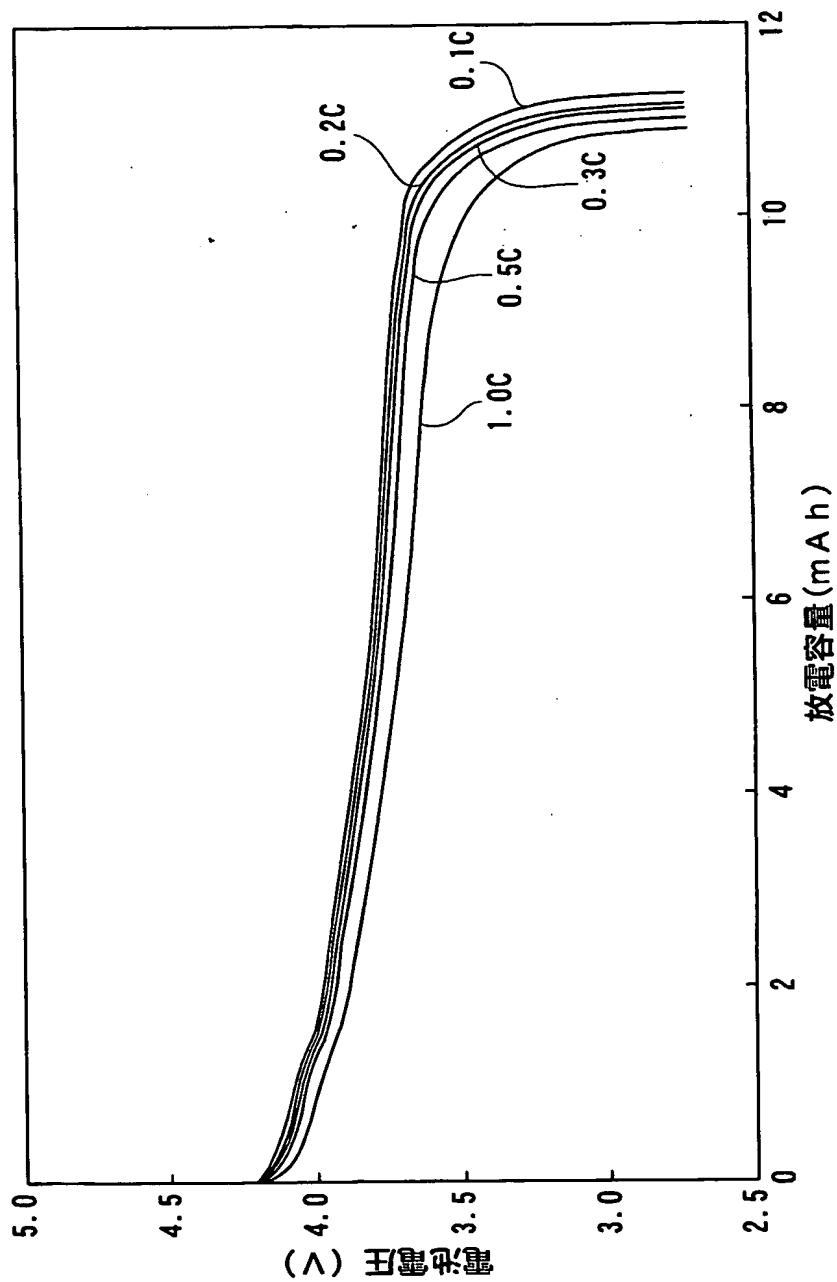
第6図



第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M2/16, C07C217/08, C07C311/48, C07D233/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M2/16, C07C217/08, C07C311/48, C07D233/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-92467 A (Toshiba Corp.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims; Par. Nos. [0010], [0014] to [0018], [0036] (Family: none)	1,5-10,12 2-4,11,13
Y A	JP 4-349365 A (Toshiba Corp.), 03 December, 1992 (03.12.92), Claims; Par. Nos. [0010] to [0016], [0023] (Family: none)	1-2,5-12 3-4,13
Y	JP 11-260400 A (Toshiba Corp.), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims (Family: none)	1-2,5-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

• Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2003 (24.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-307121 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 November, 1999 (05.11.99), Claims (Family: none)	1-2, 5-12
Y	JP 9-92257 A (Sony Corp.), 04 April, 1997 (04.04.97), Claims (Family: none)	12
Y	JP 11-67273 A (Toshiba Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims (Family: none)	12
P,X P,A	WO 02/076924 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; page 14, line 19 to page 17, line 28; page 34, line 16 to page 35 line 1; page 36, lines 22 to 28; page 37, lines 18 to 21 (Family: none)	1-2, 5-13 3-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M10/40 H01M2/16
C07C217/08 C07C311/48 C07D233/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M10/40 H01M2/16
C07C217/08 C07C311/48 C07D233/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 10-92467 A (株式会社東芝) 1998. 04. 10, 【特許請求の範囲】，【0010】，【0014】～【0018】，【0036】 (ファミリーなし)	1, 5-10, 12 2-4, 11, 13
Y A	JP 4-349365 A (株式会社東芝) 1992. 12. 03, 【特許請求の範囲】，【0010】～【0016】，【0023】 (ファミリーなし)	1-2, 5-12 3-4, 13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 11-260400 A (株式会社東芝) 1999. 09. 24, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-2, 5-12
Y	JP 11-307121 A (三菱化学株式会社) 1999. 11. 05, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-2, 5-12
Y	JP 9-92257 A (ソニー株式会社) 1997. 04. 04, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	12
Y	JP 11-67273 A (株式会社東芝) 1999. 03. 09, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	12
PX PA	WO 02/076924 A1 (日清紡績株式会社) 2002. 10. 03, 請求の範囲、及び、第14頁、第19行-第17頁、第28行、及び、第34頁、第16行-第35頁、第1行、及び、第36頁、第22-28行、及び、第37頁、第18-21行 (ファミリーなし)	1-2, 5-13 3-4